

© 1991 г. Н. К. Тюленева, Тхай Хоанг, Ю. А. Шляпников

СИНЕРГИЗМ МЕЖДУ ФЕНОЛЬНЫМ АНТИОКСИДАНТОМ И ДИЛАУРИЛТИОДИПРОПИОНАТОМ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучено окисление ПЭВП в присутствии смеси антиоксидантов: 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенола и дилаурилтиодипропионата. Исследована зависимость периода индукции от состава смеси. Расходование фенольного антиоксиданта замедляется и изменяет свой характер в присутствии восстановителя гидропероксидов дилаурилтиодипропионата. Получены диаграммы состав антиоксиданта — скорость поглощения кислорода в периоде индукции.

Синергизм, или взаимное усиление антиоксидантов в смесях, широко исследовали на примере реакций окисления ПП [1, 2] и ряда низкомолекулярных веществ [3]. Однако нам известна только одна работа [4], в которой достаточно подробно исследовали синергизм при окислении ПЭ, к тому же подвергнутого радиационной модификации. При этом ни в ПП, ни в ПЭ не исследовали кинетику поглощения кислорода во время периода индукции в присутствии смесей антиоксидантов.

В настоящей работе изучено окисление ПЭВП, содержащего бинарные смеси антиоксидантов: ингибитора радикальной реакции 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенола (ФФ, или ГН) и восстановителя гидропероксидов дилаурилтиодипропионата (ДЛТП, или R₂S).

В работе использовали ПЭ с $M_w=2,24 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=18,8$, ФФ с $T_{пл}=100-101^\circ$, и ДЛТП с $T_{пл}=38,5-39^\circ$. Окисление исследовали с помощью установки повышенной чувствительности [5] при поглощении воды и

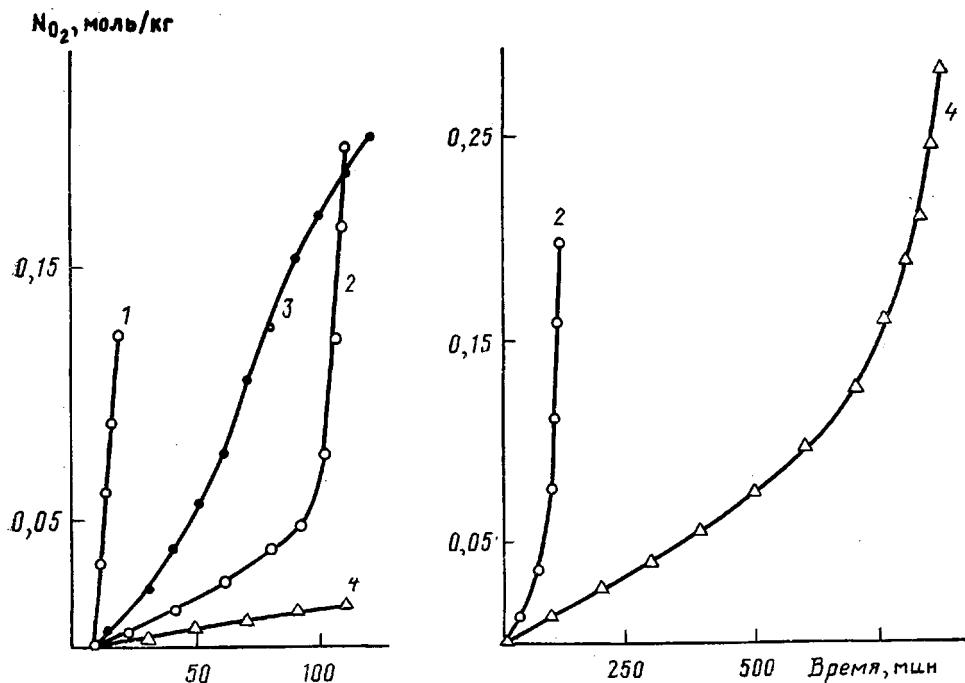


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПЭ в отсутствие антиоксидантов (1) и в присутствии 0,05 моль/кг ФФ (2), 0,05 моль/кг ДЛТП (3) и смеси 0,02 моль/кг ФФ и 0,03 моль/кг ДЛТП (4). Регистрацию поглощения O₂ начинали после 10 мин прогревания образца при температуре опыта

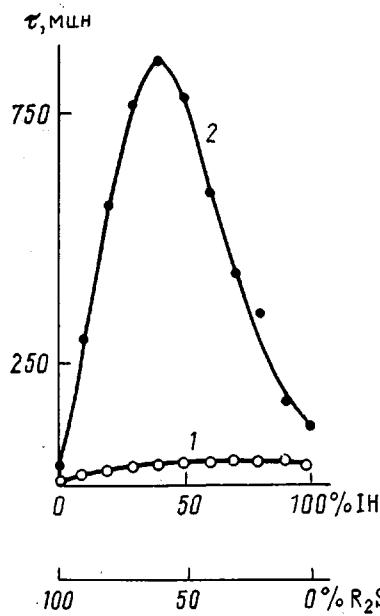


Рис. 2

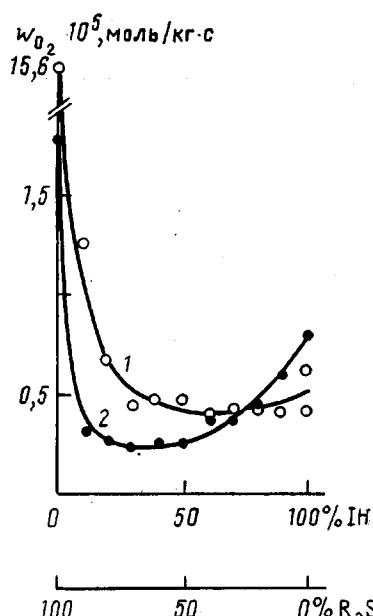


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления ПЭ от состава смеси ДЛТП с ФФ при суммарной концентрации антиоксидантов $[A]_0 = [IHN] + [R_2S]$ 0,01 (1) и 0,05 моль/кг (2)

Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления ПЭ во время периода индукции от состава смеси антиоксидантов при суммарной концентрации 0,01 (1) и 0,05 моль/кг (2)

других летучих продуктов твердым КОН. Для изучения расходования ФФ его извлекали из образцов и анализировали спектрофотометрически, как описано в работе [6]. Все опыты проводили при 200° и давлении кислорода 300 мм рт. ст., образцы ПЭ готовили в виде пластин толщиной 0,1 см.

Примеры кинетических кривых поглощения кислорода во время периода индукции окисления ПЭ, содержащего индивидуальные антиоксиданты ФФ, ДЛТП и их смесь, отвечающую наибольшей длительности периода индукции (т. е. времени задержки начала быстрого окисления), приведены на рис. 1. Индивидуальный ФФ в условиях опыта при начальной концентрации $[IHN]_0 = 0,05$ моль/кг снижает начальную скорость от $23 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с, ограничиваемую диффузией O_2 , до $0,86 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с, ДЛТП при той же концентрации — до $1,77 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с, а оптимальная смесь состава $[IHN]_0 = 0,02$ моль/кг, $[R_2S]_0 = 0,03$ моль/кг — до $0,25 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с, удлиняя период индукции и замедляя процесс и после его окончания.

На рис. 2 приведена зависимость периода индукции окисления ПЭ от состава смеси ФФ с ДЛТП. Видно, что при низкой суммарной концентрации антиоксидантов, равной 0,01 моль/кг, отчетливый максимум на кривой состав — период индукции отсутствует, однако при концентрации 0,05 моль/кг длительность периода индукции в максимуме превышает период индукции в присутствии наиболее эффективного компонента смеси ФФ более чем в 8 раз. Как отмечалось выше, максимум соответствует составу 0,02 моль/кг (40%) ФФ и 0,03 моль/кг (60%) ДЛТП.

Максимуму на кривой зависимости периода индукции от состава отвечает минимум на кривой зависимости скорости поглощения кислорода (рис. 3). Минимум наблюдается только при суммарной концентрации антиоксидантов $[A]_0 = 0,05$ моль/кг, при которой имеет место максимум на рис. 2, и отсутствует при суммарной концентрации $[A]_0 = 0,01$ моль/кг.

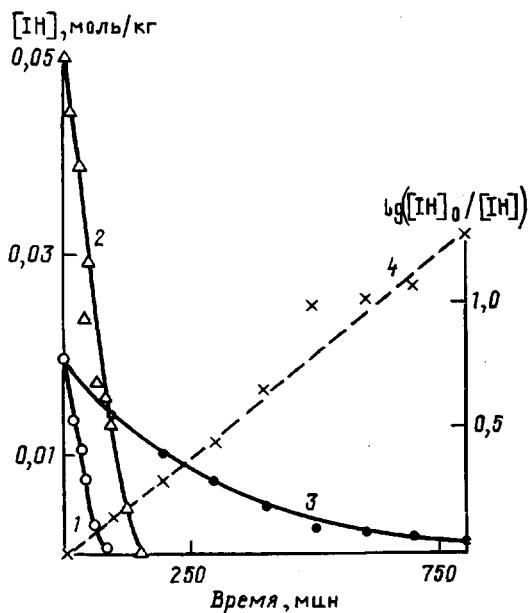


Рис. 4. Расходование антиоксиданта ФФ во время периода индукции окисления ПЭ при начальных концентрациях ФФ 0,02 (1) и 0,05 моль/кг (2) и в присутствии смеси 0,02 моль/кг ФФ и 0,03 моль/кг ДЛТП в обычных координатах (3) и в координатах $\lg([IH]_0/[IH])$ – время (4)

Ранее существование минимума на кривой поглощения O_2 , хотя и постулировали, но экспериментально его не наблюдали.

Кривые расходования ФФ в отсутствие и в присутствии ДЛТП приведены на рис. 4. В отсутствие ДЛТП фенольный антиоксидант расходуется по приблизительно линейному закону. В присутствии ДЛТП (на рисунке $[R_2S]_0 = 0,03$ моль/кг) скорость расходования ФФ сильно снижается, а закон расходования, в отсутствие ДЛТП близкий к нулевому порядку, переходит в закон первого порядка по ФФ с эффективной константой скорости $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Относительно низкомолекулярный ФФ с заметной скоростью испаряется из образцов в ходе опыта. Испарение также формально подчиняется закону первого порядка, эффективные константы скоростей для случая, показанного на рис. 4, равны: эффективная константа скорости испарения $0,08 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а истинная (химическая) константа скорости расходования $0,52 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Теорию синергизма (повышения эффективности антиоксидантов при их смешении) рассматривали во многих работах, например, [1, 7]. Согласно Семенову [8], фактор самоускорения вырожденно-разветвленной цепной реакции ϕ для реакции окисления составляет

$$\phi = \frac{\nu\delta - 1}{\theta}, \quad (1)$$

где ν – средняя длина неразветвленной цепи

$$\nu = 1 + \frac{k_2[RH]}{k_3[IH]}, \quad (2)$$

δ – вероятность вырожденного разветвления цепи на одном ее звене, а θ – среднее время жизни гидропероксида, равное

$$\theta = (k_4[RH] + k_5[R_2S])^{-1} \quad (3)$$

Здесь k_4 – эффективная константа скорости реакции гидропероксида с

мономерными звеньями полимера, а k_5 — с восстановителем (органическим сульфидом). Подставляя значение θ из выражения (3) в формулу (2) и учитывая, что вырожденное разветвление цепи происходит при реакции гидропероксида с мономерными звеньями, а поэтому разрушение гидропероксида сульфидом приведет к уменьшению выхода радикалов, т. е. вероятности вырожденного разветвления цепи, согласно формуле

$$\delta = \delta_0 \frac{k_4[RH]}{k_4[RH] + k_5[R_2S]}$$

находим ($\theta_0 = 1/k_4[RH]$)

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{\nu \delta_0 k_4[RH] (k_4[RH] + k_5[R_2S]) - 1}{k_4[RH] + k_5[R_2S]} = \\ &= \varphi \delta_0 k_4[RH] = \frac{\nu \delta_0 - 1}{\theta_0} - k_5[R_2S] = \varphi_0 - k_5[R_2S] \end{aligned}$$

Таким образом, восстановитель гидропероксида уменьшает фактор самоускорения на величину $k_5[R_2S]$ и может снизить его как до нуля (критические условия), так и до отрицательной величины (стационарный процесс), если этому не помешает ограниченная растворимость R_2S . При условии $[IH] + [R_2S] = [A] = \text{const}$, перемещаясь по диаграмме состав — скорость, можно достичь точки, в которой $\varphi = 0$, далее реакция становится стационарной и ее скорость замедлится, а затем можно попасть в точку, где скорость вновь возрастает из-за нехватки основного антиоксиданта IH: на диаграмме появится минимум. Именно такие минимумы видны на рис. 3. В области стационарного протекания процесса основным источником образования свободных радикалов становится прямое окисление основного антиоксиданта, о чем свидетельствует первый порядок расходования ФФ, т. е. наличие прямой пропорциональности между скоростью расходования и текущей концентрацией (рис. 4).

Как видно, наблюдаемые закономерности согласуются с представлениями об увеличении вероятности вырожденного разветвления цепи в присутствии антиоксиданта — монофенола и подавлении этого эффекта восстановителями гидропероксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shlyapnikova I. A., Miller V. B., Shlyapnikov Yu. A. // Europ. Polymer J. 1977. V. 13. № 2. P. 331.
2. Левин П. И., Михайлов В. В. // Успехи химии. 1976. Т. 39. № 9. С. 1016.
3. Карпухина Г. В., Эмануэль Н. М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1163.
4. Плешанов В. П., Берлянт С. М., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 610.
5. Тюленева Н. К., Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 145.
6. Юшкевичоте С. С., Шляпников Ю. А. // Тр. АН ЛитССР. 1969. Т. 3(58). С. 153.
7. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 173.
8. Семенов Н. Н. Цепные реакции. 2-е изд. М., 1986. С. 78.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
АН СССР

Поступила в редакцию
05.05.91

Институт тропической технологии
национального центра научных
исследований Вьетнама